

35.G2780



#4  
4 / Priority  
Doc.  
E. Willis  
8-10-01  
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:	)	
	:	Examiner: Unassigned
YUICHI HASHIMOTO, ET AL.	)	
	:	Group Art Unit: 2879
Application No.: 09/836,369	)	
	:	
Filed: April 18, 2001	)	
	:	
For: METHOD FOR ORGANIC	)	June 28, 2001
LUMINESCENT DEVICE	:	

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicants hereby claim priority under the International Convention and all rights to which they are entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese Priority Application:

2000-125347

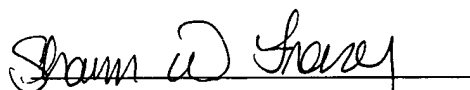
Japan

April 26, 2000.

A certified copy of the priority document is enclosed.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our below listed address.

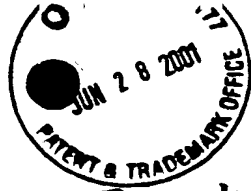
Respectfully submitted,

A handwritten signature in cursive script, reading "Shawn W. Fraser", written over a horizontal line.

Attorney for Applicants  
Shawn W. Fraser  
Registration No. 45,886

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

SWF:eyw



CFG-2780 VS

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 4月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-125347

出 願 人

Applicant(s):

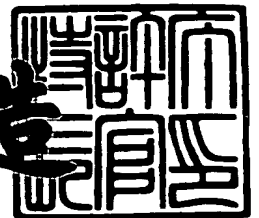
キヤノン株式会社

App/n. No.: 09/836, 369  
Filed: April 18, 2001  
Inv.: Yuichi Hashimoto, et al.  
Title: Method For Organic Luminescent Device

2001年 5月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3041005

【書類名】	特許願
【整理番号】	4021005
【提出日】	平成12年 4月26日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H05B 33/00
【発明の名称】	有機発光素子の製造方法
【請求項の数】	6
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社 社内
【氏名】	橋本 雄一
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社 社内
【氏名】	上野 和則
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社 社内
【氏名】	妹尾 章弘
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社 社内
【氏名】	鈴木 幸一
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社 社内
【氏名】	田辺 浩
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社

社内

【氏名】 真下 精二

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703710

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機発光素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、陽極、有機物層、陰極を順次積層してなる有機発光素子の製造方法において、陽極に正の直流電圧を印加しながら有機物層を形成する工程を有することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 2】 陽極に酸素プラズマ表面処理または不活性ガスプラズマ表面処理を行う工程の後に、前記陽極を大気中に晒すことなく、前記有機物を形成する工程を行うことを特徴とする請求項 1 に記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 3】 前記酸素プラズマ表面処理が、10～80 eV のエネルギー範囲にある酸素イオン又は電子を用いた表面処理であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 4】 前記不活性ガスプラズマ表面処理が、20～100 eV のエネルギー範囲にある不活性ガスによる正イオンを用いた表面処理であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 5】 前記直流電圧が、10～100 Vであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 6】 前記直流電圧が、40～90 Vであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか記載の有機発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、陽極に正の直流電圧を印加しながら有機物層を形成する有機発光素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機材料の電界発光現象は1963年にポーブ (P o p e) らによってアントラセン単結晶で観測され (J. C h e m. P h y s. 38 (1963) 2042)、それに続き1965年にヘルフリッヒ (H e l f i n c h) とシュナイダー

(Schneider) は注入効率の良い溶液電極系を用いる事により比較的強い注入型発光素子の観測に成功している (Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 229)。

## 【0003】

それ以来、米国特許3, 172, 862号、米国特許3, 173, 050号、米国特許3, 710, 167号、J. Chem. Phys. 44 (1966) 2902, J. Chem. Phys. 50 (1969) 14364、J. Chem. Phys. 58 (1973) 1542、あるいはChem. Phys. Lett. 36 (1975) 345等に報告されている様に、共役の有機ホスト物質と縮合ベンゼン環を持つ共役の有機活性化剤とで有機発光性物質を形成する研究が行われた。ナフタレン、アンスラセン、フェナンスレン、テトラセン、ピレン、ベンゾピレン、クリセン、ピセン、カルバゾール、フルオレン、ビフェニル、ターフェニル、トリフェニレンオキサイド、ジハロビフェニル、トランスースチルベン及び1, 4-ジフェニルブタジエン等が有機ホスト物質の例として示され、アンスラセン、テトラセン、及びペンタセン等が活性化剤の例として挙げられた。しかしこれらの有機発光性物質はいずれも1  $\mu$ m以上をこえる厚さを持つ単一層として存在し、発光には高電界が必要であった。

## 【0004】

この為、真空蒸着法による薄膜素子の研究が進められた (例えばThin Solid Films 94 (1982) 171、Polymer 24 (1983) 748、Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L773)。しかし薄膜化は駆動電圧の低減には有効ではあったが、実用レベルの高輝度の素子を得るには至らなかった。

## 【0005】

しかし近年タン (Tang) らは (Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913あるいは米国特許4, 356, 429号)、陽極と陰極との間に2つの極めて薄い層 (電荷輸送層と発光層) を真空蒸着で積層した発光素子を考案し、低い駆動電圧で高輝度を実現した。この種の積層型有機LEDデバイスはその後も活発に研究され、例えば特開昭59-194393号公報、米国特許4

， 5 3 9， 5 0 7 号、米国特許 4， 7 2 0， 4 3 2 号、特開昭 6 3 - 2 6 4 6 9 2 号公報、Appl. Phys. Lett. 5 5 (1989) 1467、特開平 3 - 1 6 3 1 8 8 号公報等に記載されている。

【 0 0 0 6 】

また更に Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L269. L713 には、キャリア輸送と発光の機能を分離した 3 層構造の有機 LED 素子が報告されており、発光色を決める発光層の色素の選定に際してもキャリア輸送性能の制約が緩和され選択の自由度がかなり増し、更には中央の発光層にホールと電子（あるいは励起子）を有効に閉じ込めて発光の向上をはかる可能性も示唆される。

【 0 0 0 7 】

積層型有機 LED 素子の作成には、一般に真空蒸着法が用いられているが、キャストイング法によってもかなりの明るさの素子が得られる事が報告されている（例えば、第 50 回応物学会学術講演会講演予稿集 1006 (1989) 及び第 50 回応物学会学術講演会講演予稿集 1041 (1990)）。

【 0 0 0 8 】

更には、ホール輸送化合物としてポリビニルカルバゾール、電子輸送化合物としてオキサジアゾール誘導体及び発光体としてクマリン 6 を混合した溶液から浸漬塗布法で形成した混合 1 層型有機 LED 素子でもかなり高い発光効率が得られる事が報告されている（例えば、第 38 回応物関係連合講演会講演予稿集 1086 (1991)）。

【 0 0 0 9 】

上述の様に有機 LED デバイスにおける最近の進歩は著しく広汎な用途の可能性を示唆している。

【 0 0 1 0 】

しかしそれらの研究の歴史はまだまだ浅く、未だその材料研究やデバイス化への研究は十分なされていない。現状では更なる高輝度の光出力や長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気気体や湿気などによる劣化等の耐久性の面に未だ問題がある。



【 0 0 1 1 】

一方、有機発光素子に使用される陽極として代表的なITO膜（透明導電性膜）は、その普及に伴って高性能化の要求が高まっており、特にITO膜の低抵抗化、さらには電極としての電荷の注入性の効率化が強く望まれている。

【 0 0 1 2 】

従来、ITO膜を基板上に成膜するには、真空蒸着あるいはスパッタリング等のドライプロセスによる成膜方法が一般的に行われている。しかしながら、真空蒸着あるいはスパッタリングにより得られたITO膜は、ITOの結晶性が成膜時の基板温度及び成膜速度に依存するため、物理的な表面形状（面粗さ）や結晶面に係るITO膜の仕事関数を大きく改善することは困難であり、有機発光素子等の電極としての機能（電荷注入性）を向上させることは不可能であった。

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、この様な従来技術の問題点を解決するために成されたものであり、有機物層の成膜状態を変化させることで陽極からの電荷注入性を向上させ、従来にない高輝度の光出力を有する有機発光素子の製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、基板上に、陽極、有機物層、陰極を順次積層してなる有機発光素子の製造方法において、陽極に正の直流電圧を印加しながら有機物層を形成する工程を有することを特徴とする有機発光素子の製造方法である。

【 0 0 1 5 】

さらに、本発明においては、陽極に酸素プラズマ表面処理または不活性ガスプラズマ表面処理を行う工程の後に、前記陽極を大気中に晒すことなく、前記有機物を形成する工程を行うことが好ましい。

【 0 0 1 6 】

また、前記酸素プラズマ表面処理が、10～80 eVのエネルギー範囲にある酸素イオン又は電子を用いた表面処理であること、前記不活性ガスプラズマ表面処理が、20～100 eVのエネルギー範囲にある不活性ガスによる正イオンを

用いた表面処理であることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

さらに、前記直流電圧が、10～100V、好ましくは40～90Vであることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

一般的に陽極として用いられるITO膜は、スパッタリング法等で作成され、面抵抗と光透過性を両立するために総膜厚は100～200nmと薄く、成膜時の結晶化の影響で表面には数nm～数十nmの凹凸が存在する。

【 0 0 1 9 】

このようなITO膜上に、真空蒸着等で有機物層を成膜すると、ITO膜の凹凸上にITO膜と有機物層との界面の密着性が阻害され、ITO膜からの電荷注入性が著しく悪化する。このため発光素子の発光輝度の低下や有機物層の膜剥離などによる素子の寿命低下を招いていた。

【 0 0 2 0 】

しかしながら、本発明の有機発光素子の製造方法では、陽極であるITO膜に、正の直流電圧が印加されているため、蒸着源より飛来するクラスター状の有機物が、ITO膜との間で電子の授受を起こし、非常に強固な膜が形成されることが可能となった。

【 0 0 2 1 】

さらに、本発明における有機物層が多層構成の場合、陽極に正の直流電圧を印加しながら成膜すると、各有機物膜間での物理的、電子的な密着性が向上し、素子特性の改善が可能となる。

【 0 0 2 2 】

前記陽極に印加される正の直流電圧は、有機物と陽極間の電子の授受を可能とするために少なくとも10～100Vが好ましく、より好ましくは40～90Vの範囲が望ましい。

【 0 0 2 3 】

また、有機物層の成膜に先立って、陽極に酸素プラズマ表面処理を行うことで

、ITO膜のような陽極の仕事関数値を大きく改善することが可能であるため、ITO膜から有機物層への電荷注入性を高めることができる。

## 【 0 0 2 4 】

この場合、酸素イオン又は電子のエネルギーが10～80 eV、好ましくは20～60 eVであるビームを、酸素イオンの場合は少なくとも $1 \text{ mW} / \text{cm}^2 \sim 1 \text{ W} / \text{cm}^2$ のパワーで、また電子の場合は少なくとも $1 \text{ W} / \text{cm}^2 \sim 10 \text{ W} / \text{cm}^2$ のパワーでITO膜に照射することで、ITO膜の面抵抗の増加を引き起こすことなく、仕事関数を増大させ、有機発光素子の電極としての機能（電荷注入性）を向上させることが可能となった。

## 【 0 0 2 5 】

また、有機物層の成膜に先立って、陽極に不活性ガスプラズマ表面処理を行うことで、ITO膜の凹凸を小さくすることが可能であるため、ITO膜上の有機物層の密着性がより向上する。

## 【 0 0 2 6 】

この場合、正イオンのエネルギーが20～100 eV、好ましくは30～60 eVである粒子を、少なくとも $10 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 以上 $1 \text{ W} / \text{cm}^2$ 以下のパワーでITO膜に照射することで、ITO膜の面抵抗の増加を引き起こすことなく、表面領域の汚れを除去し、加えて有機物層の密着性がより向上することが可能となった。

## 【 0 0 2 7 】

以下、図面を参照して、本発明に係る実施の形態について説明する。

## 【 0 0 2 8 】

図1は、本発明に係るITO膜等の陽極の表面処理並びに有機物層の成膜を行うための一例を示す有機発光素子の製造装置である。

## 【 0 0 2 9 】

上記製造装置は、チャンバー1内に石英管4のまわりを高周波コイル3で取り巻いた放電管2と、表面処理を行うITO膜を有する基板（ITO基板）を保持する基板ホルダー6によって構成されている。なお、上記ホルダー6は電流計7と直流電源8に、上記高周波コイル3は高周波電源5とコンデンサ9に接続され

ている。

【 0 0 3 0 】

また、上記放電管 2 には、マスフローコントローラ（不図示）を介して酸素ガス供給装置（不図示）に接続されたノズルが配置されている。

【 0 0 3 1 】

さらに、上記チャンバー 1 は、図示しない真空排気装置に接続され、所定の真空度に維持されるようになっている。上記構成からなる表面処理装置で I T O 膜を有するガラス基板を基板ホルダー 6 に取り付け、チャンバー 1 内を約  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  P a に真空排気する。

【 0 0 3 2 】

次に、放電管 2 内に、マスフローコントローラを介して酸素ガスを 1 0 c c m の流量で流し、 $4 \times 10^{-1}$  P a ( $3 \times 10^{-3}$  T o r r) の圧力に調整し、13.56 M H z の高周波電源 5 を動作させると、管内に無電極放電によるプラズマが発生する。このような状態で、基板ホルダー 6 に直流電源 8 を用いて、任意の電圧を印加すると、プラズマ中の酸素イオン又は電子が引き出され、基板ホルダー 6 に取り付けられた I T O 基板の表面に酸素イオン又は電子が照射され、I T O 膜の表面改質が行われる。

【 0 0 3 3 】

次いで処理後、直ちに有機物の入った蒸発源 1 0 を交流電源 1 1 により加熱して、有機物を蒸発させ、基板ホルダー 6 に正の直流電圧を印加しながら成膜を行い、さらに陰極を設けて本発明の有機発光素子が完成する。

【 0 0 3 4 】

同様に、不活性ガスによるプラズマ処理の場合は、酸素ガスの代わりにアルゴンやネオン等のガスを供給して行えばよい。

【 0 0 3 5 】

本発明の製造方法における表面処理において、イオン又は電子を引き出すためのプラズマ生成方法は図 1 に示した高周波放電装置にかぎらず、圧力勾配型プラズマガンを使用したプラズマ生成方法等いずれのものでもかまわない。

【 0 0 3 6 】

また、本発明の製造方法における表面処理において、発生させるプラズマ密度は  $10^9 \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、好ましくは  $10^{10} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  の範囲であることが ITO 膜にダメージを与えないイオン密度の照射が可能となり望ましい。

## 【 0 0 3 7 】

次に、図面に沿って本発明によって製造される電荷注入型発光素子の具体例として、有機発光素子を更に詳細に説明する。

## 【 0 0 3 8 】

図 2 は本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。図 2 は基板 1 2 上に陽極 1 3、発光層 1 4 及び陰極 1 5 を順次設けた構成のものである。ここで使用する有機発光素子はそれ自体でホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能を単一で有している場合や、それぞれの特性を有する化合物を混ぜて使う場合に有効である。

## 【 0 0 3 9 】

図 3 は本発明の有機発光素子の他の例を示す断面図である。図 3 は基板 1 2 上に陽極 1 3、ホール輸送層 1 6、電子輸送層 1 7 及び陰極 1 5 を順次設けた構成のものである。この場合は発光物質はホール輸送性かあるいは電子輸送性のいずれかあるいは両方の機能を有している材料をそれぞれの層に用い、発光性の無い単なるホール輸送物質あるいは電子輸送物質と組み合わせて用いる場合に有用である。また、この場合、発光層 1 4 はホール輸送層 1 6 及び電子輸送層 1 7 からなる。

## 【 0 0 4 0 】

図 4 は本発明の有機発光素子の他の例を示す断面図である。図 4 は基板 1 2 上に陽極 1 3、ホール輸送層 1 6、発光層 1 4、電子輸送層 1 7 及び陰極 1 5 を順次設けた構成のものである。

## 【 0 0 4 1 】

図 5 は本発明の有機発光素子の他の例を示す断面図である。図 5 は基板 1 2 上に陽極 1 3、発光層 1 4、電子輸送層 1 7 及び陰極 1 5 を順次設けた構成のものである。

## 【 0 0 4 2 】

これらの図4及び図5の有機発光素子は、キャリア輸送と発光の機能を分離したものであり、ホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した化合物と適時組み合わせる用いられる極めて材料の選択の自由度が増すと共に、発光波長を異にする種々の化合物が使用できる為、発光色相の多様化が可能となる。また更に中央の発光層にホールと電子（あるいは励起子）を有効に閉じこめて発光効率の向上を図る事も可能になる。

## 【0043】

本発明によって製造される有機発光素子は、従来の有機発光素子に比べ、極めてホール注入性及びエレクトロン注入性に優れており、必要に応じて図2乃至図5のいずれの形態でも使用する事が可能である。

## 【0044】

一般に、有機発光素子は電荷注入型発光素子であり、電極からのキャリア（ホール又はエレクトロン）の注入量に強く依存する。そして電極（陽極や陰極）からのキャリア注入は、長時間にわたる使用においても常に一定であることが望ましい。

## 【0045】

しかし、実際陽極として通常用いられているITO電極は、その成膜方法に起因する物理的な表面形状や仕事関数等、電極としての電気的物理的マッチングの不完全さも相まって、素子を流れる電流（電極からのキャリア注入による）が減少し、著しい先出力の低下をもたらしていた。

## 【0046】

しかしながら、本発明の製造方法における表面処理を行った表面改質ITO膜を陽極として用いた有機発光素子は、電極とそれに接している有機化合物からなる層の電子的なマッチングが最適な状態にあるため、陽極からのキャリア注入量が増大し、発光輝度が飛躍的に向上した。

## 【0047】

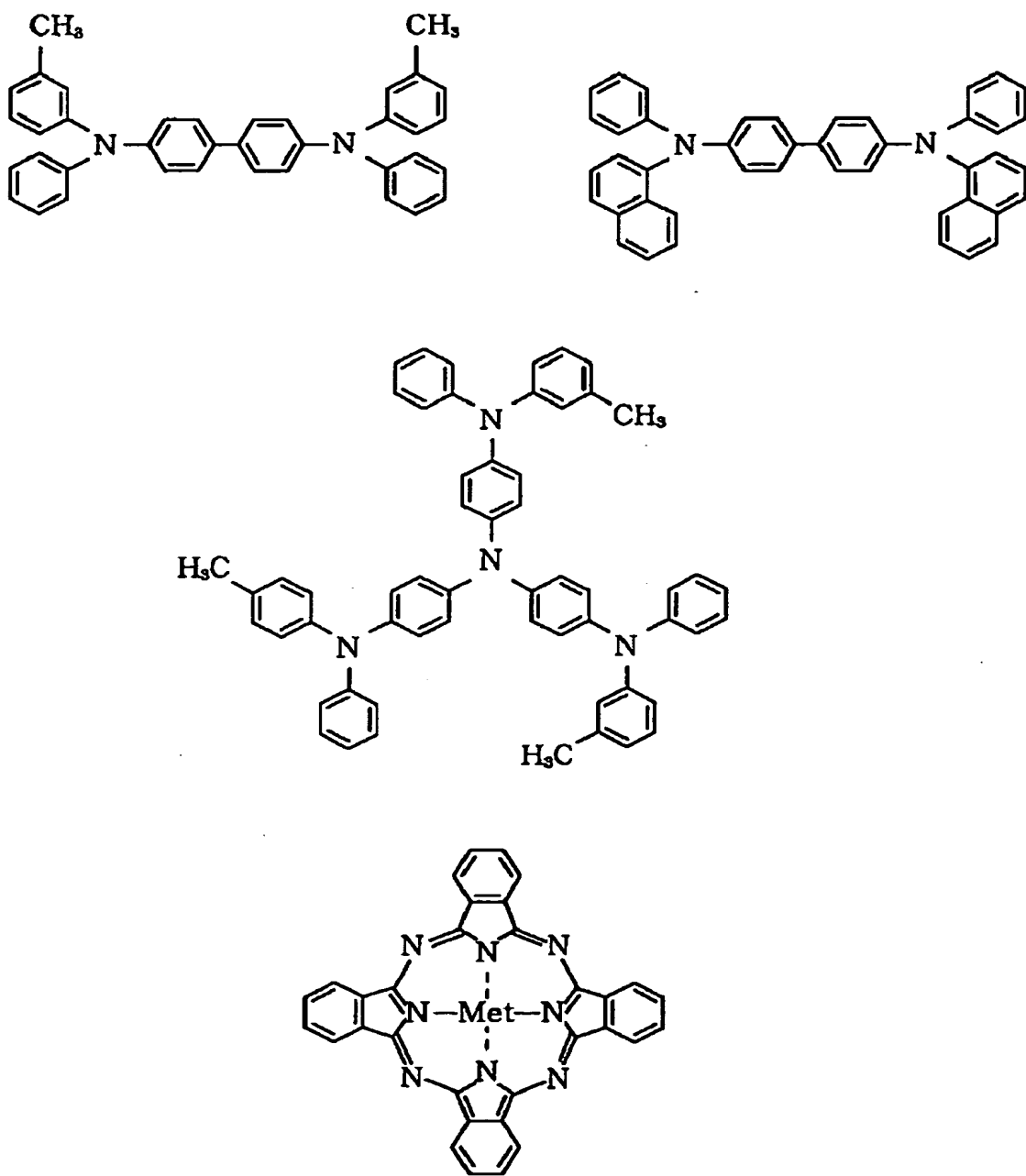
本発明で製造される有機発光素子においては、有機物層構成成分として、電子写真感光体分野等で研究されているホール輸送性化合物や高分子系ホール輸送性化合物（例えば化1～化4に示される化合物）、ドーパント発光材料（例えば化

5～化 6 に示される化合物)あるいは電子輸送性化合物やこれ迄知られている電子輸送性発光体化合物(例えば化 7～化 1 1 に挙げられる化合物)を必要に応じて 2 種類以上使用する事もできる。

【 0 0 4 8 】

【化 1】

ホール輸送性化合物



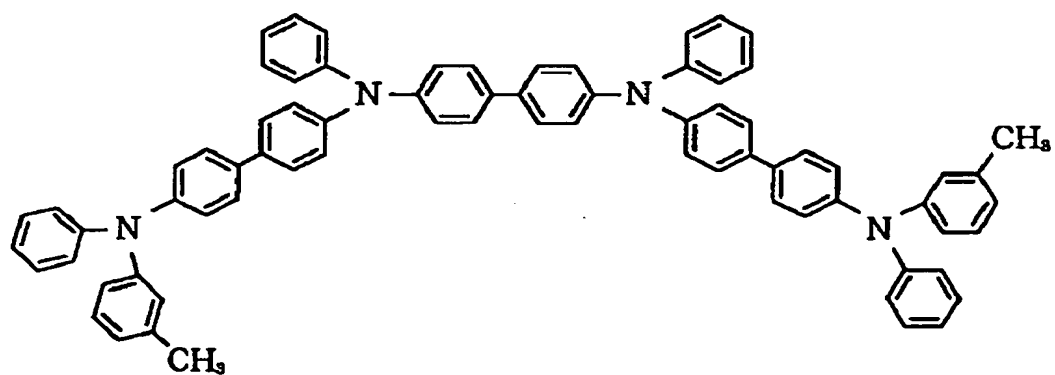
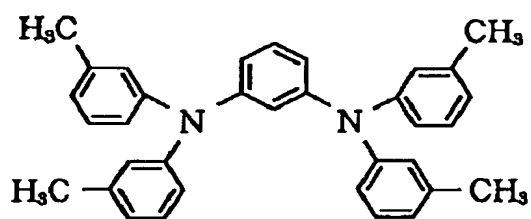
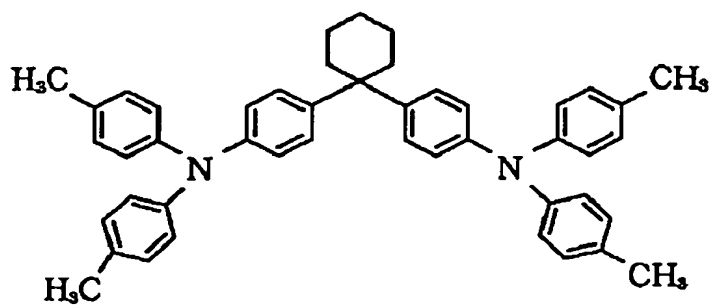
Met = Cu , Mg , AlCl , TiO<sub>2</sub> , SiCl<sub>12</sub> 等

【0049】



【化 2】

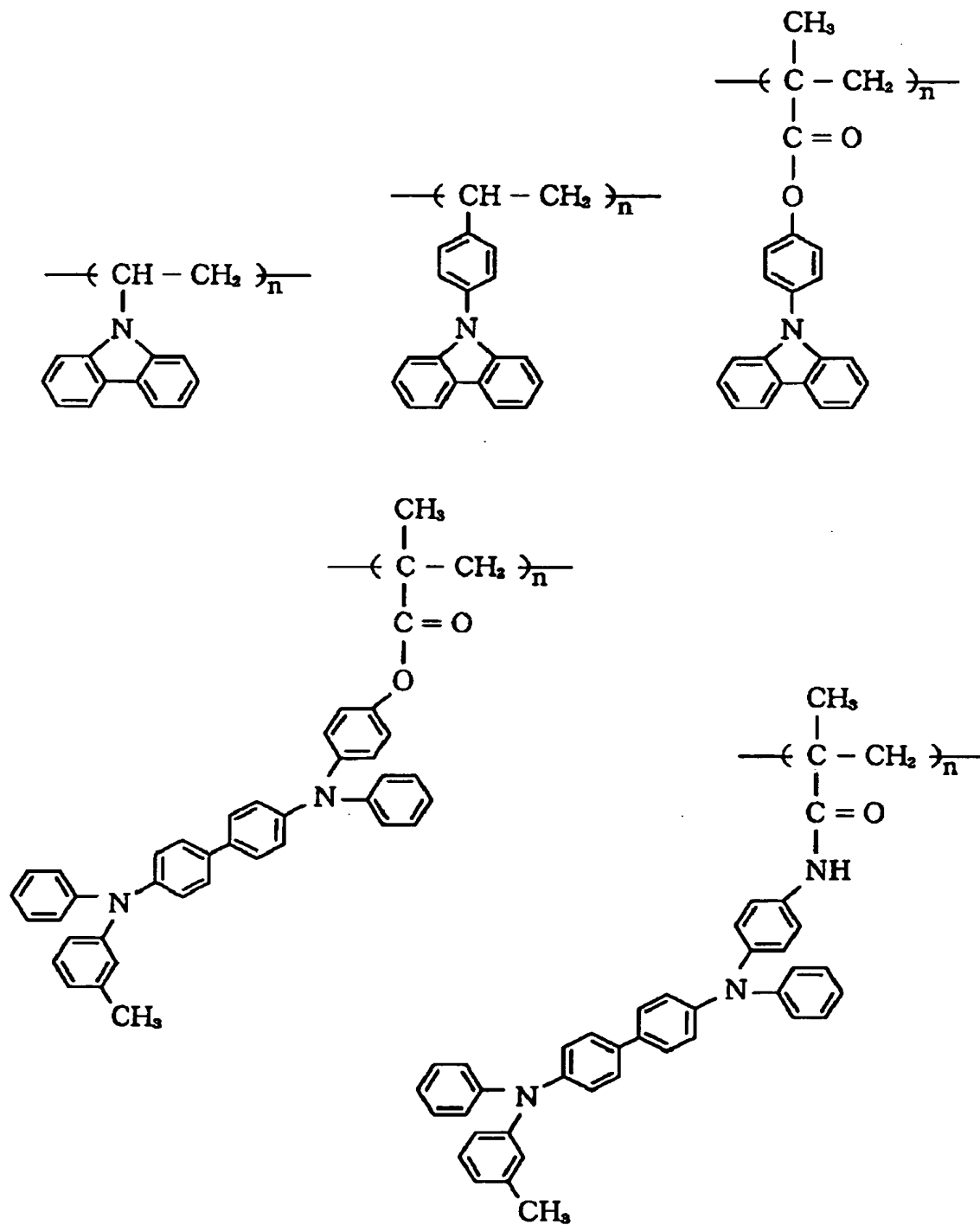
ホール輸送性化合物



【0 0 5 0】

【化 3】

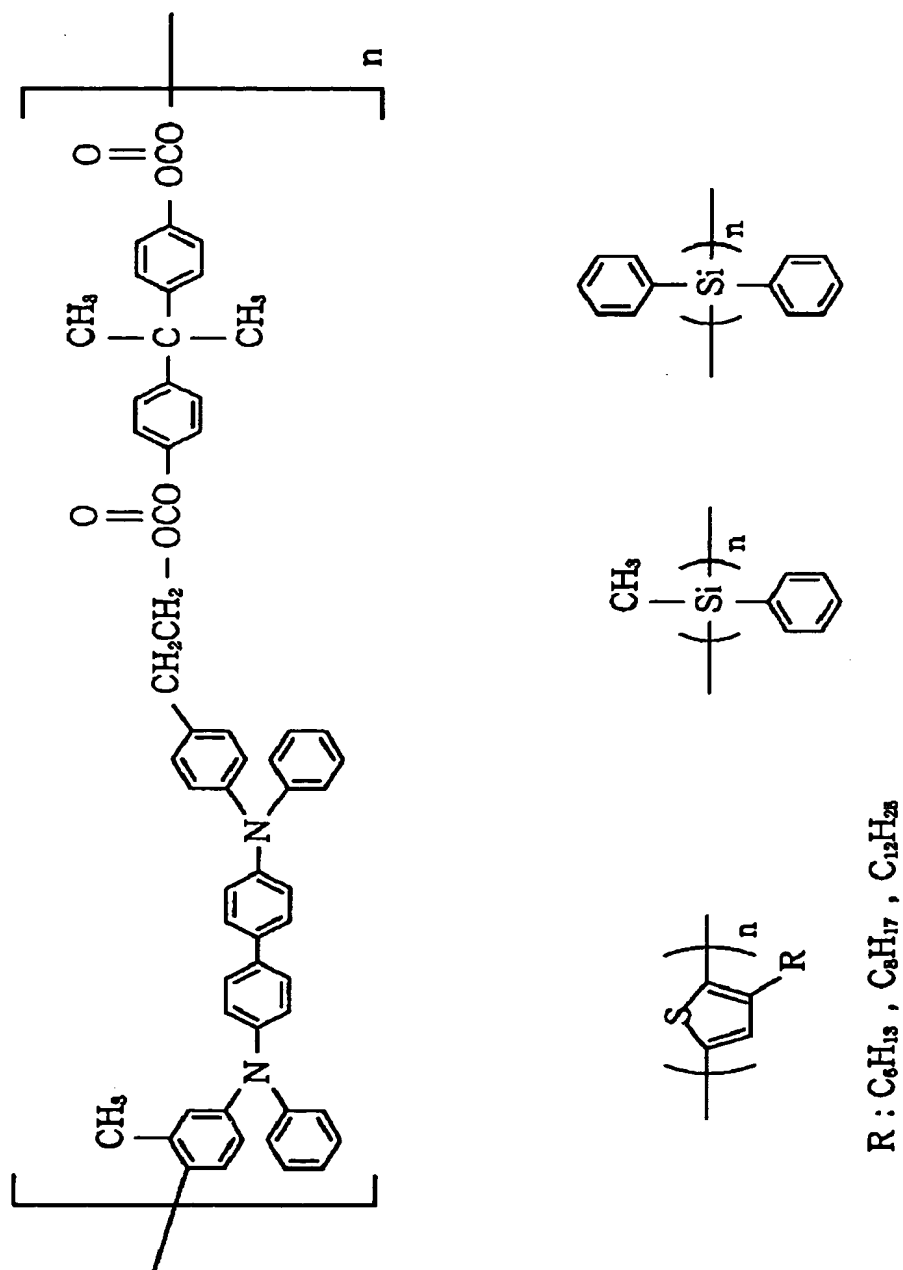
高分子系ホール輸送材料



【0051】

【化 4】

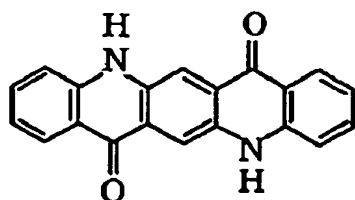
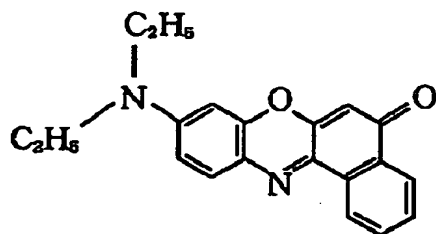
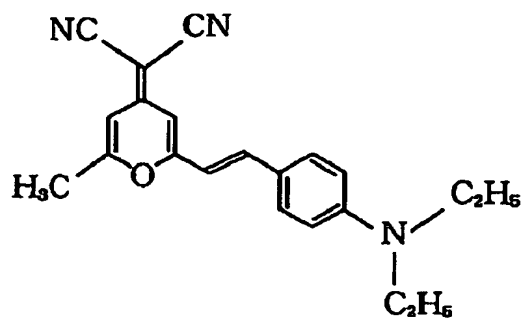
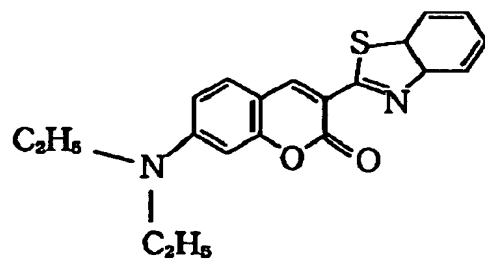
高分子系ホール輸送材料



【 0 0 5 2】

【化 5】

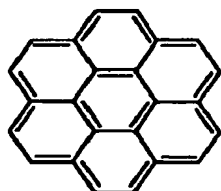
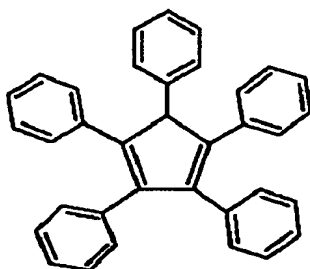
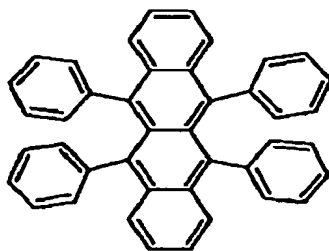
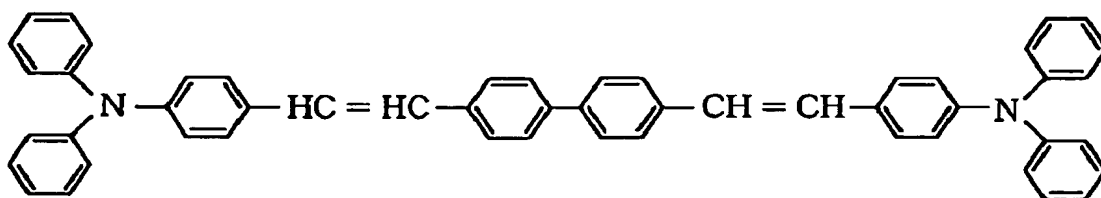
ドーパント発光材料



【0 0 5 3】

【化 6】

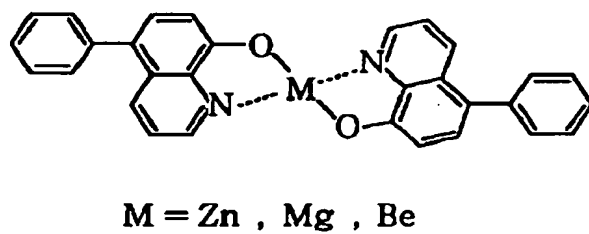
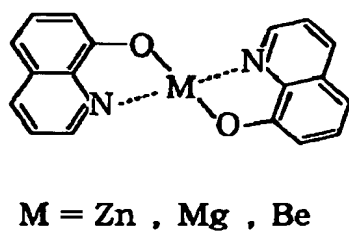
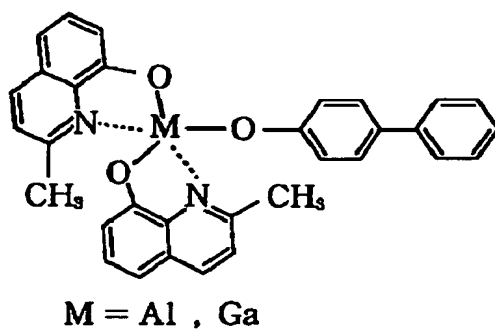
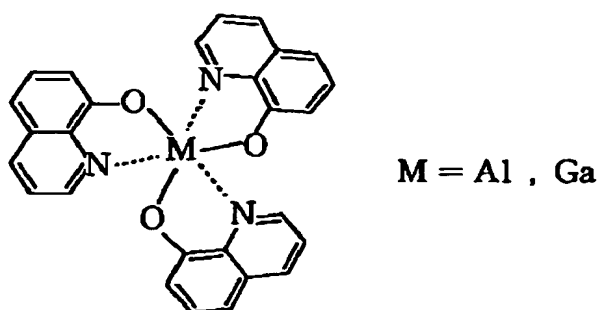
ドーパント発光材料



【0 0 5 4】

【化 7】

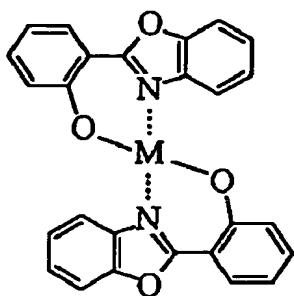
電子輸送性発光材料（有機金属錯体）



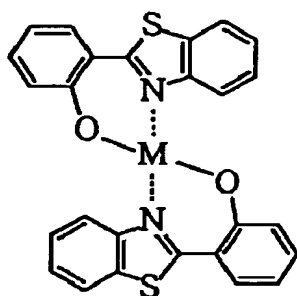
【0 0 5 5】

【化 8】

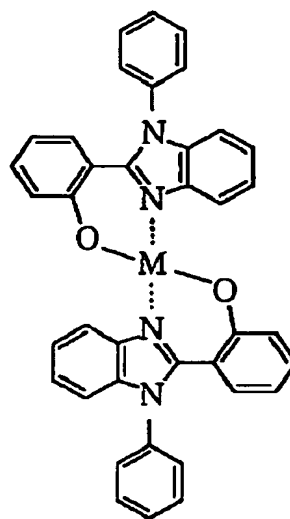
電子輸送性発光材料（有機金属錯体）



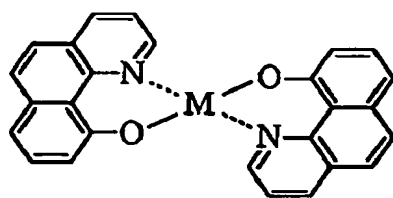
M = Zn , Mg , Be



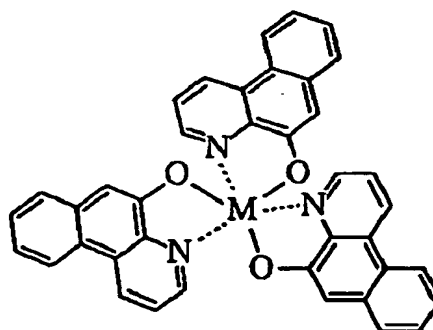
M = Zn , Mg , Be



M = Zn , Mg , Be



M = Zn , Mg , Be

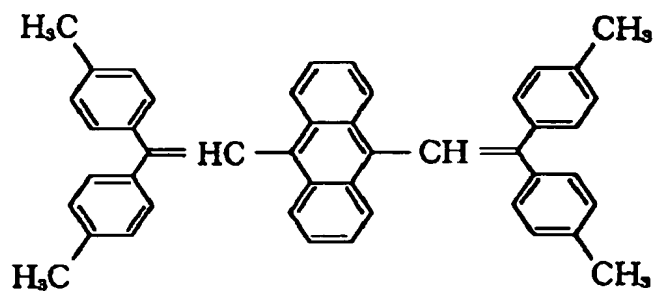
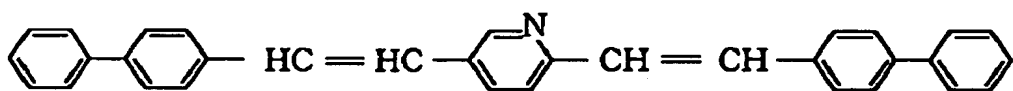
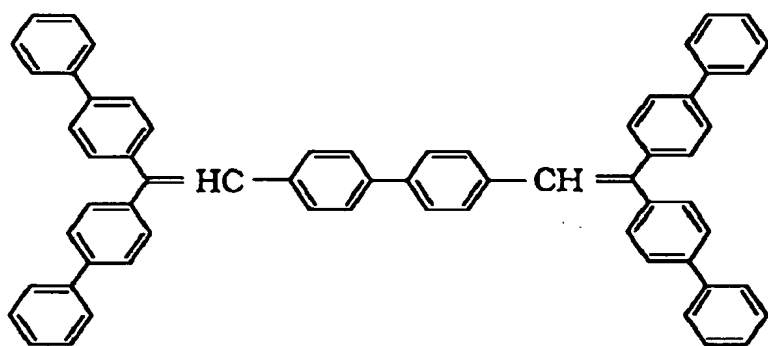
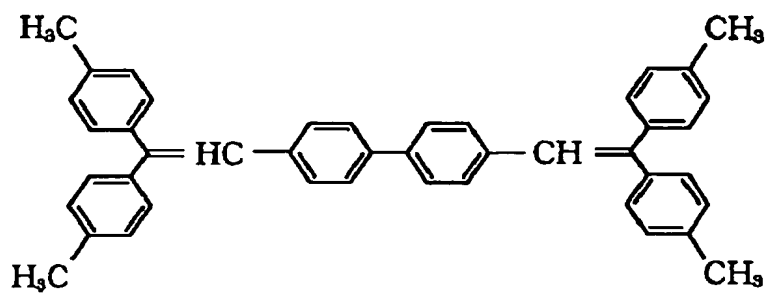


M = Al , Ga

【 0 0 5 6 】

【化 9】

電子輸送性材料

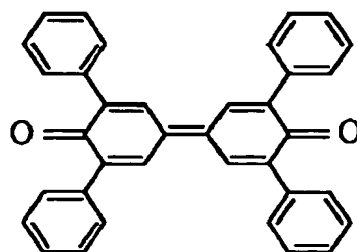
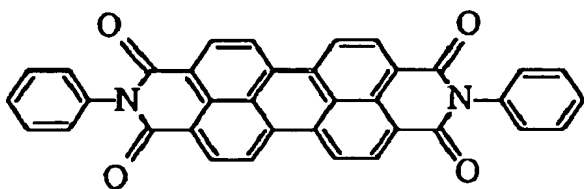
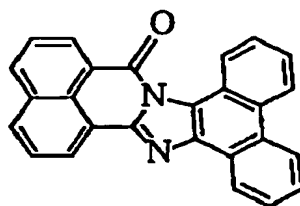
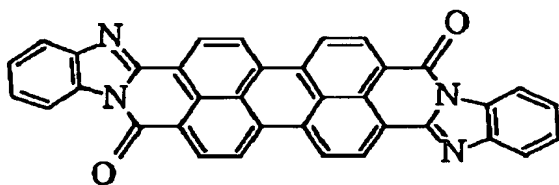
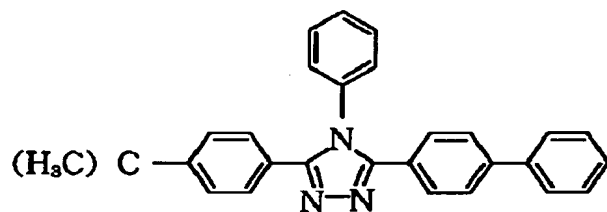
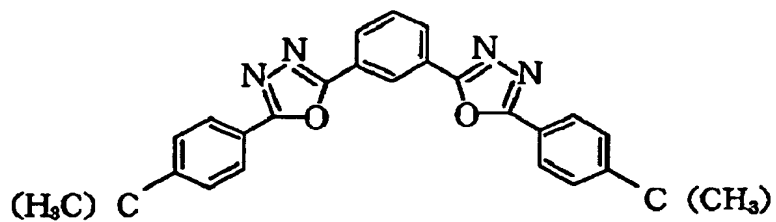


【 0 0 5 7 】



【化 1 0】

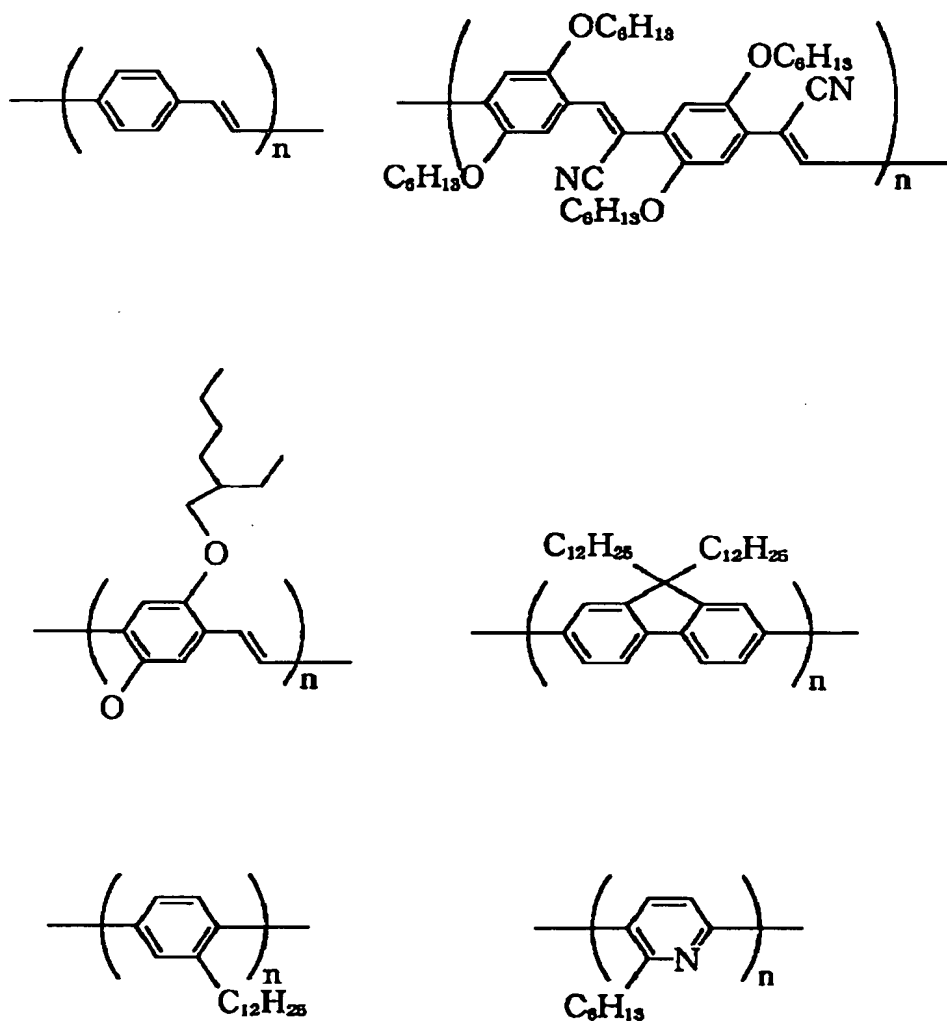
電子輸送性材料



【 0 0 5 8】

【化 1 1】

高分子系電子輸送性材料



【0 0 5 9】

本発明によって製造される有機発光素子において、有機物層は一般には真空蒸

着あるいは適当な結着性樹脂と組み合わせて薄膜を形成する。

【 0 0 6 0 】

上記結着剤としては広範囲な結着性樹脂より選択でき、例えばポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独または共重合体ポリマーとして1種または2種以上混合しても良い。

【 0 0 6 1 】

陽極材料としては仕事関数になるべく大きなものが良く、例えば、ニッケル、金、白金、パラジウム、セレン、レニウム、イリジウムやこれらの合金、あるいは酸化錫、酸化錫インジウム（ITO）、ヨウ化銅が好ましい。またポリ（3-メチルチオフェン）、ポリフェニレンスルフィドあるいはポリピロール等の導電性ポリマーも使用出来る。これらの内でも、酸化錫インジウム（ITO）を用いた場合に、本発明は優れた効果を奏する。

【 0 0 6 2 】

一方、陰極材料としては仕事関数が小さな銀、鉛、錫、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、マンガン、インジウム、クロムあるいはこれらの合金が用いられる。

【 0 0 6 3 】

本発明の有機発光素子は、従来の白熱灯、蛍光灯あるいは発光ダイオードなど異なり、大面積、高分解能、薄型、軽量、高速動作、完全な個体デバイスであり、高度な要求を満たす可能性のあるELパネルに使用することができる。

【 0 0 6 4 】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【 0 0 6 5 】

（実施例1～7及び比較例1）

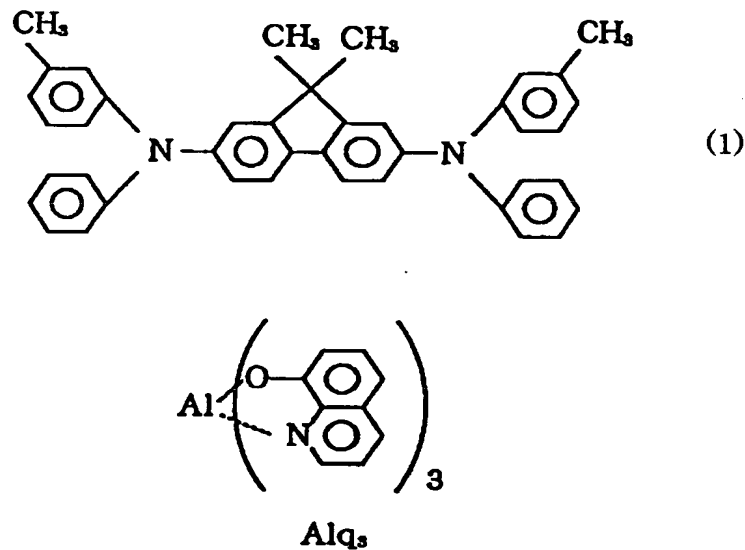
ガラス基板上にスパッタリング法により膜厚 1 1 0 n m の I T O 膜を成膜した I T O 基板を図 1 に示す有機発光素子の製造装置の基板ホルダーに保持した。

【 0 0 6 6 】

次に同装置のチャンバー内を  $1.3 \times 10^{-4}$  P a (  $1 \times 10^{-6}$  T o r r ) まで真空排気したのち、下記の構造式 ( 1 ) で示される化合物からなるホール輸送層 ( 膜厚 4 0 n m ) 、そして A l q <sub>3</sub> からなる発光層 ( 膜厚 6 0 n m ) 、さらに A l からなる陰極 ( 膜厚 2 0 0 n m ) を各自真空蒸着により形成し、比較例 1 の素子を作成した。

【 0 0 6 7 】

【化 1 2】



【 0 0 6 8 】

また、基板ホルダーに印加する電圧を 1 0 、 2 0 、 4 0 、 7 0 、 1 0 0 ( V ) としてホール輸送層を成膜した以外は比較例 1 と同様の方法で作成した素子を各々実施例 1 ～ 6 の素子とした。

【 0 0 6 9 】

一方、基板ホルダーに印加する電圧を 7 0 ( V ) に保持し、ホール輸送層、発光層を順次成膜した以外は比較例 1 と同様の方法で作製した素子を実施例 7 の素子とする。

## 【 0 0 7 0 】

このようにして作製した素子のITO／陰極間に10（V）の電圧を印加して発光輝度を測定した結果を表1に示す。表1より明らかなように、ITO基板に正の直流電圧を印加しながら有機物を成膜した発光素子の発光輝度は大きく改善されていることがわかる。

## 【 0 0 7 1 】

【表1】

	輝度（cd/m <sup>2</sup> ）
比較例1	700
実施例1	900
実施例2	1100
実施例3	1600
実施例4	1700
実施例5	1500
実施例6	1000
実施例7	2200

## 【 0 0 7 2 】

（実施例8～15、比較例2）

実施例1で用いたITO基板を図1に示す有機発光素子の製造装置の基板ホルダーに保持した。

## 【 0 0 7 3 】

次に同装置のチャンバー内を $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ （ $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ）まで真空排気した後、マスフローコントローラを介して酸素ガスを10ccmの流量で流し、放電管内の圧力が $4 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ （ $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ ）になるように調製した。

## 【 0 0 7 4 】

次いで13.56MHzの高周波電源を動作させ、放電管内に酸素プラズマを発生させた後、基板ホルダーに-40Vの電圧を15秒間印加してITO膜の表

面処理を行った。

【 0 0 7 5 】

処理終了後、酸素ガスを止め、 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ) まで真空排気した後、比較例 1 と同様の方法で素子を作製し、比較例 2 の素子とした。

【 0 0 7 6 】

一方、基板ホルダーに印加する電圧を 1 0、2 0、4 0、7 0、9 0、1 0 0 (V) としてホール輸送層を成膜した以外は比較例 2 と同様の方法で作製した素子を各々実施例 8 ～ 1 3 の素子とした。

【 0 0 7 7 】

また、ITO 基板のプラズマ表面処理時に、基板ホルダーに印加する電圧を - 9 0 V とし、ホール輸送層を成膜する際に基板ホルダーに 5 0 V の電圧を印加した以外は、比較例 2 と同様の方法で作成した素子を実施例 1 4 の素子とする。

【 0 0 7 8 】

さらに基板ホルダーに印加する電圧を 5 0 (V) に保持し、ホール輸送層、発光層を順次成膜した以外は、比較例 2 と同様の方法で作成した素子を実施例 1 5 の素子とした。

【 0 0 7 9 】

このようにして作製した素子の ITO / 陰極間に 1 0 (V) の電圧を印加して発光輝度を測定した結果を表 2 に示す。表 2 から明らかなように、ITO 基板に正の直流電圧を印加しながら有機物を成膜した発光素子の発光輝度は大きく改善されていることがわかる。

【 0 0 8 0 】

【表 2】

	輝度 (c d/m <sup>2</sup> )
比較例 2	3 7 0 0
実施例 8	4 0 0 0
実施例 9	4 5 0 0
実施例 10	4 9 0 0
実施例 11	5 5 0 0
実施例 12	5 0 0 0
実施例 13	4 2 0 0
実施例 14	4 0 0 0
実施例 15	6 8 0 0

## 【0081】

(実施例 16～22、比較例 3)

実施例 1 で用いた ITO 基板を図 1 に示す有機発光素子の製造装置の基板ホルダーに保持した。

## 【0082】

次に同装置のチャンバー内を  $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ) まで真空排気した後、マスフローコントローラを介してアルゴンガスを  $12 \text{ ccm}$  の流量で流し、放電管内の圧力が  $5.2 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  ( $4 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ ) になるように調製した。

## 【0083】

次いで  $13.56 \text{ MHz}$  の高周波電源を動作させ、放電管内にアルゴンプラズマを発生させた後、基板ホルダーに  $-50 \text{ V}$  の電圧を 30 秒間印加して ITO 膜の表面処理を行った。

## 【0084】

処理終了後、アルゴンガスを止め、 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ) まで真空排気した後、比較例 1 と同様の方法で素子を作製し、比較例 3 の素子

とした。

【 0 0 8 5 】

一方、基板ホルダーに印加する電圧を 1 0、2 0、4 0、7 0、9 0、1 0 0 (V) としてホール輸送層を成膜した以外は比較例 3 と同様の方法で作成した素子を各々実施例 1 6 ～ 2 1 の素子とした。

【 0 0 8 6 】

また、ITO 基板のプラズマ表面処理時に、基板ホルダーに印加する電圧を - 1 0 V とし、ホール輸送層を成膜する際に基板ホルダーに 5 0 V の電圧を印加した以外は、比較例 3 と同様の方法で作製した素子を実施例 2 2 の素子とする。

【 0 0 8 7 】

このようにして作製した素子の ITO / 陰極間に 1 0 (V) の電圧を印加して発光輝度を測定した結果を表 3 に示す。表 3 から明らかなように、ITO 基板に正の直流電圧を印加しながら有機物を成膜した発光素子の発光輝度は大きく改善されていることがわかる。

【 0 0 8 8 】

【表 3】

	輝度 (cd / m <sup>2</sup> )
比較例 3	1 9 0 0
実施例 1 6	2 3 0 0
実施例 1 7	2 5 0 0
実施例 1 8	3 1 0 0
実施例 1 9	3 3 0 0
実施例 2 0	3 0 0 0
実施例 2 1	2 6 0 0
実施例 2 2	2 3 0 0

【 0 0 8 9 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の製造方法を用いると輝度の高い素子が可能とな



る。また、プラズマを用いて表面改質を行ったITO膜を有機発光素子の陽極として用いることで、極めて輝度の高い素子を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る製造方法を実施するための有機発光素子の製造装置の一例を示す概略図である。

【図 2】

本発明により製造される有機発光素子の一例を示す断面図である。

【図 3】

本発明により製造される有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 4】

本発明により製造される有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 5】

本発明により製造される有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【符号の説明】

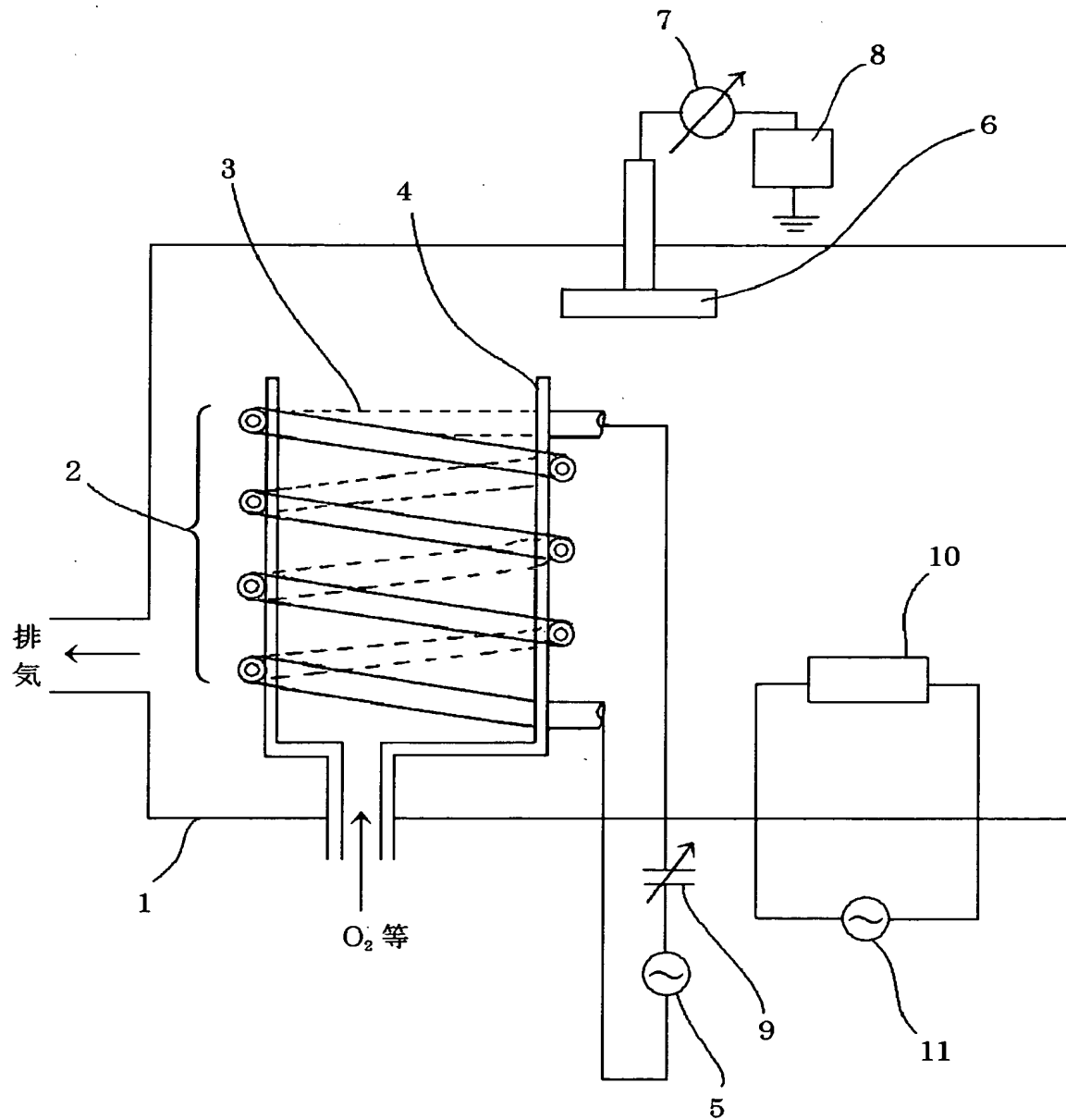
- 1    チャンバー
- 2    放電管
- 3    高周波コイル
- 4    石英管
- 5    高周波電源
- 6    基板ホルダー
- 7    電流計
- 8    直流電源
- 9    コンデンサー
- 10   蒸発源
- 11   交流電源
- 12   基板
- 13   陽極
- 14   発光層

- 1 5 陰極
- 1 6 ホール輸送層
- 1 7 電子輸送層

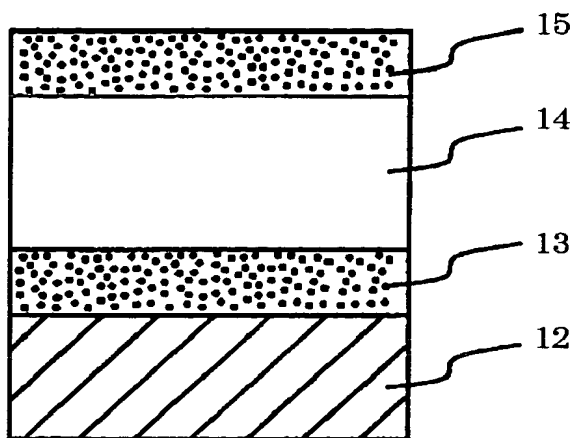
【書類名】

図面

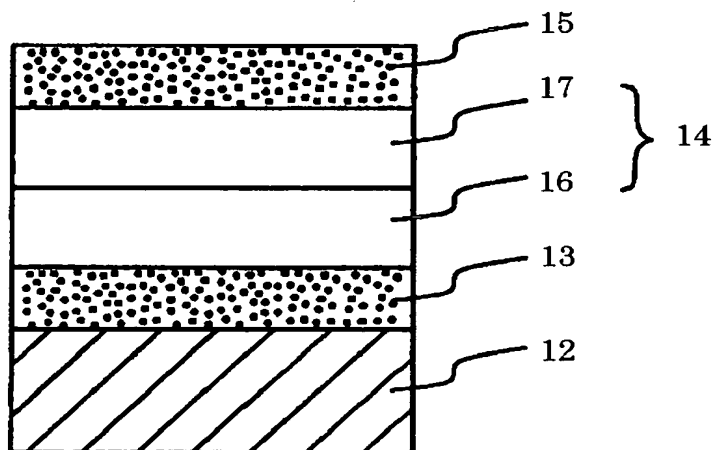
【図 1】



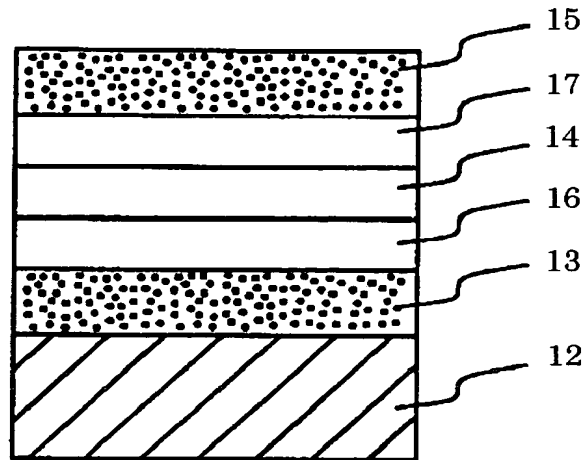
【図 2】



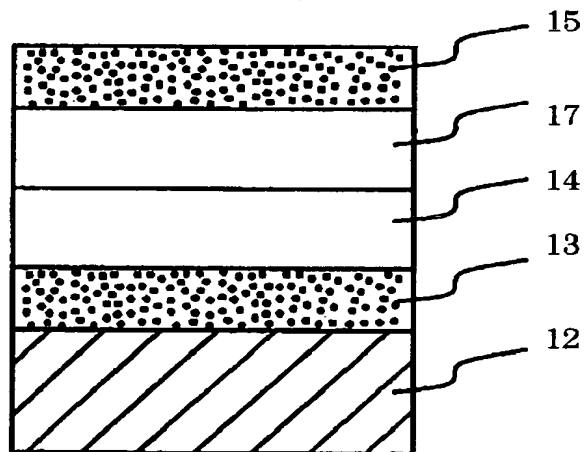
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機物層の成膜状態を変化させることで陽極からの電荷注入性を向上させ、従来にない高輝度の光出力を有する有機発光素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 基板上に、陽極、有機物層、陰極を順次積層してなる有機発光素子の製造方法において、陽極に正の直流電圧を印加しながら有機物層を形成する工程を有する有機発光素子の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏 名 キヤノン株式会社